

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 4 日 (04.09.2003)

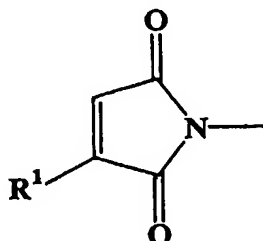
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/072674 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 4/00, 157/00, 455-0027 愛知県 名古屋市 港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 高分子材料研究所内 Aichi (JP).
7/02, C08F 290/06, 299/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02216 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-54983 2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都 港区 西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神谷 大介 (KAMIYA, Daisuke) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 高分子材料研究所内 Aichi (JP). 谷口 晋雄 (TANIGUCHI, Yasuo) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 機能製品研究所内 Aichi (JP). 岡崎 栄一 (OKAZAKI, Eiichi) [JP/JP]; 〒
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE CURABLE WITH ACTIVE ENERGY RAY AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型粘着剤及び粘着シート



(1)

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive curable with active energy rays which is useful as a pressure-sensitive adhesive and pressure-sensitive adhesive sheet. It is liquid at ordinary temperature, undergoes practical crosslinking and curing in the absence of a photopolymerization initiator even when irradiated with visible light or ultraviolet light, and gives a cured coating film which suffers no discoloration and is excellent not only in various pressure-sensitive adhesive performances but in water resistance and heat resistance. The adhesive contains a compound which has two or more maleimide groups represented by the following formula (1) and is liquid at ordinary temperature: (1) wherein R¹ represents alkyl, aryl, arylalkyl, or halogeno.

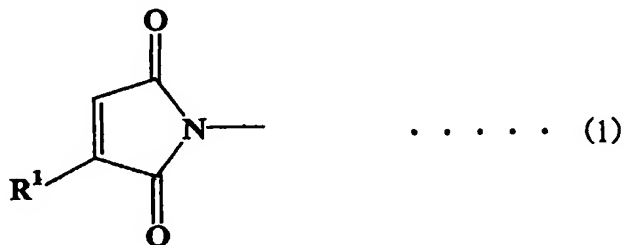
[続葉有]

WO 03/072674 A1



(57) 要約:

本発明は、粘着剤及び粘着シートとして有用な活性エネルギー線硬化型粘着剤である。本発明は、常温で液状であり、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下で実用的な架橋性又は硬化性を有し、得られる硬化塗膜が、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性にも優れた活性エネルギー線硬化型粘着剤を見出すためなされたもので、下記式(1)で示されるマレイミド基を2個以上有する常温で液状の化合物を含有してなるものである。



〔但し、式(1)において、 R^1 はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はハロゲン原子を表す。〕

明 細 書

活性エネルギー線硬化型粘着剤及び粘着シート技術分野

本発明は、特定構造のマレイミド基を2個以上有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤及び当該粘着剤から形成された粘着層を有する粘着シート
5 に関するものであり、これらを利用する技術分野において賞用され得るものである。

背景技術

粘着剤は、粘着加工されて、粘着テープ、粘着ラベル及び両面粘着テープ等の
10 種々の用途に使用されており、近年、その高性能化が要求されている。特に、自動車、電気機器、住宅の内装部品外装部品の接着や、電子部品同士の接着等の用途においては、優れた耐水性と高い粘着性、即ち、室温で低圧着にて貼付けが可能で、かつ高温下に放置しても剥がれ落ちない性能が要求されている。

又、救急絆、磁気絆、サージカルテープ、促進創傷被覆材(ドレッシング材)、
15 スポーツテピング用テープ、及び経皮吸収治療システム用テープ製剤等に使用される粘着剤は、肌に直接貼るために、安全性が高いことが要求されている。

耐熱性が必要とされる用途には、シリコン系粘着剤を使用した粘着製品が検討されているが、それに対応した優れた剥離材がないことや、高価な原料を使用するためにコスト高になる問題等を有するため、普及するに至っていない。

20 一方、一般に普及している粘着剤としては、アクリル系重合体やS I SやS E B S等のゴム系樹脂を、有機溶剤に溶解させた溶剤系粘着剤が使用されており、耐水性に優れ、粘着性能のバランスにも優れるものであるため、前記性能を満たす様に種々の検討がなされている。

しかしながら、溶剤系粘着剤は、粘着製品に加工する際等に発散する有機溶剤
25 の環境への影響や、さらに粘着剤塗膜中の残留溶剤による安全性が懸念されるため、有機溶剤剤を使用しない粘着剤が近年要求される様になってきている。

溶剤系粘着剤の代替品としては、耐水性や耐熱性に優れ、低粘度で扱いやすく、溶剤系の塗工装置が応用しやすい等の理由で、紫外線や可視光線等の活性エネルギー線で硬化する活性エネルギー線硬化型粘着が検討されている。

活性エネルギー線硬化型粘着剤をはじめとする活性エネルギー線硬化型組成物は、通常、原料成分単独では架橋・硬化しない為に、光重合開始剤又は光増感剤（以下これらをまとめて光重合開始剤等という）を添加する必要がある。

5 光重合開始剤等は、その添加量を増やすと硬化が速く進行するため、添加量が多くなる傾向にある。ところが、光重合開始剤等は光を効率的に吸収する為に芳香環を有する化合物が用いられているため、これを原因として、得られる硬化塗膜が黄変してしまうという問題を有するものである。

又、光重合開始剤等は、重合反応を効率的に開始させるために、通常は低分子量化合物が使用される。しかしながら、当該組成物に活性エネルギー照射する際
10 は重合熱により温度が上昇するが、低分子量の光重合開始剤等は蒸気圧が高いため、硬化時に顕著に悪臭が発生して作業環境の問題が発生したり、得られた製品を汚染する問題を有するものである。又、その硬化塗膜中には、未反応の光重合開始剤等の分解物が残存するので、この硬化塗膜に光又は熱が作用した際に、硬化塗膜が黄変したり、悪臭が発生するという問題点があった。

15 さらに、硬化塗膜を水中等に放置したり、硬化塗膜に人体が発散する汗等の触れると、未反応の光重合開始剤等が多量にブリードするため、安全衛生面にも問題があった。

これら光重合開始剤等を含む活性エネルギー線硬化型組成物の欠点を改良するために、光重合開始剤等を含有せず、活性エネルギー線の照射により硬化し得る
20 組成物が検討されている（例えば、特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 3 号公報、特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 4 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 1 9 5 0 8 号公報及び特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 6 7 号公報等）。

しかしながら、特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 3 号公報及び特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 4 号公報で開示されたマレイミド基を有する化合物を含む組成物を粘着剤として
25 使用した場合、高温で貯蔵保管された場合にゲル化することがあったり、硬化塗膜が耐水性に乏しい、即ち温水に長時間浸漬した場合に、接着強度が低下して剥離脱離するものであった。

一方、特開 2 0 0 1 - 2 1 9 5 0 8 号公報及び特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 6 7 号公報で開示されたマレイミド基を有する化合物を含む組成物は、いずれも接着剤

であり、硬化塗膜は粘着性を有しないか、又は粘着性に乏しいものであり、粘着剤として使用し難いものであった。さらに、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 6 7 号公報に記載されたマレイミド基を有する化合物は、結晶性を有し融点が 4 0 ℃ 以上であり常温で液状でないため、特に粘着性に乏しいものであり、粘着剤として使用

5 し難いものであった。

本発明者らは、常温で液状であり、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下で実用的な架橋性又は硬化性を有し、得られる硬化塗膜が、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性にも優れる活性エネルギー線硬化型粘着剤を見出すため鋭意検討を行ったのである。

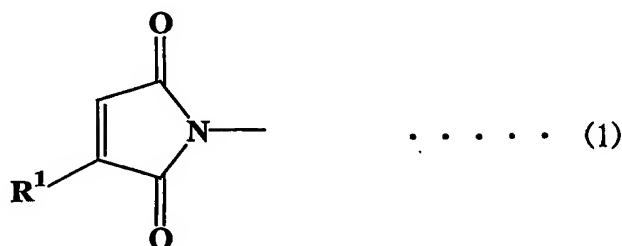
10 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく種々の検討を行った結果、特定構造のマレイミド基を 2 個以上有する化合物を含有する粘着剤が、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

15 1. 式(1)で示されるマレイミド基を 2 個以上有する化合物

本発明の粘着剤は、下記式(1)で示されるマレイミド基(以下単にマレイミド基という)を 2 個以上有する化合物(以下単にマレイミド化合物という)を必須とするものである。



〔但し、式(1)において、R¹はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はハロゲン原子を表す。〕

式(1)において、R¹のアルキル基としては、炭素数 4 以下のアルキル基が好ましい。アリールとしてはフェニル基等が挙げられ、アリールアルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

R₁としては、粘着剤の反応性に優れ、原料の入手が容易であるため、これらの中でもアルキル基が好ましく、最も反応性に優れるためメチル基がより好ましい。

本発明で使用するマレイミド化合物は、前記マレイミド基を有するため、活性エネルギー線の照射によりマレイミド基が2量化して、マレイミド化合物の分子同志を架橋する。又、当該マレイミド基は、紫外線又は可視光線で架橋又は硬化（以下これらをまとめて硬化という）させる場合においても、光重合開始剤等の配合なしに、又は少量の配合で、紫外線又は可視光線の照射により2量化反応を起こすことができる。

又、本発明におけるマレイミド化合物は、常温で液状のものである。これにより、塗工作業等の取り扱いが容易になる。一方、常温で固体のものは、取り扱い難い。又、硬化塗膜の弾性率が高くて粘着性能が不十分なものとなる。尚、本発明において常温とは、25℃を意味する。

マレイミド化合物の分子量としては、数平均分子量で2,000～2万が好ましく、より好ましくは3,000～1万であり、さらに好ましくは3,000～8,000である。マレイミド化合物の数平均分子量が2,000に満たないと、硬化塗膜の粘着力及びタックが低下する場合があります。他方2万を超えると、粘着剤の粘度が高くなり過ぎ、塗工性が低下することがある。

尚、本発明において、数平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ（以下GPCと略す）により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

本発明で使用するマレイミド化合物は、前記マレイミド基を有するものであれば種々の化合物が使用可能である。マレイミド化合物は、種々の方法で製造されたものが使用できるが、次の3種の化合物が、製造が容易である点で好ましい。

①末端に2個以上のイソシアネート基を有するプレポリマーと、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物の付加反応物（以下化合物①という）。

②末端に2個以上のカルボキシル基を有するプレポリマーと、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物のエステル化反応物（以下化合物②という）。

③末端に2個以上の水酸基を有するプレポリマーとマレイミド基を有するカルボ

ン酸のエステル化反応物（以下化合物③という）。

以下、化合物①～③について説明する。

1-1. 化合物①

化合物①は、末端に2個以上のイソシアネート基を有するプレポリマー（以下
5 単にウレタンプレポリマーという）と、マレイミド基及び活性水素基を有する化
合物（以下単にマレイミド活性水素化合物という）の付加反応物であり、ウレタ
ンプレポリマー1モルに対してマレイミド活性水素化合物を2モル以上反応させ
製造する。

以下、ウレタンプレポリマー及びマレイミド活性水素化合物について説明する。

10 A) ウレタンプレポリマー

ウレタンプレポリマーとしては、分子の末端に2個以上のイソシアネート基を
有するものであれば種々の化合物が使用できる。

ウレタンプレポリマーとしては、2個以上の水酸基を有するポリオール（以下
15 単にポリオールという）と、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシア
ネート（以下単にポリイソシアネートという）との反応物等が挙げられる。

a 1) ポリオール

ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及び
ラジカル重合性単量体から製造されたポリマーポリオール等が挙げられる。これ
らの中でも、ポリエステルポリオールが、得られる硬化塗膜が低粘度で、得られ
20 る粘着剤が耐水性に優れるものとなる点で好ましい。

ポリオールとしては、必要に応じて2種以上を併用することができる。

a 1-1) ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールは、多価カルボン酸と多価アルコールとのランダム共
縮重合物である。これらの中でも、脂肪族ポリエステルポリオールが粘着剤の活
25 性エネルギー線による硬化性に優れるため好ましい。

ここで、多価カルボン酸としては、分子内に2個以上のカルボキシル基を有す
るものであれば種々のものが使用できる。具体的には、コハク酸、アジピン酸、
ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アイコ酸
二酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、グルタル酸、1,9-

ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、マロン酸、フマル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、1, 4-テレフタル酸、1, 5-3-テレフタル酸、ダイマー酸及びパラオキシ安息香酸が挙げられる。

これらの中でも、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、より好ましくは、アジピン酸及びセバシン酸である。

多価カルボン酸は、必要に応じて2種以上を併用することができる。

多価アルコールとしては、分子内に2個以上の水酸基を有するものであれば種々のものが使用できる。具体的には、ブチルエチルプロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及びポリエチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 2-オクタジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール及び2-メチル-1, 8-オクタジオール等が挙げられる。

これらの中でも、脂肪族ジオールが好ましく、さらにブチルエチルプロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ダイマー酸ジオール及び2-メチル-1, 8-オクタジオールが、得られる粘着剤が、低粘度で、粘着性及び耐水性に優れるものとなるためより好ましい。

多価アルコールは、必要に応じて2種以上を併用することができる。

本発明のマレイミド化合物としては、後記する通り、ポリエステル骨格を有する化合物が好ましく、その製造原料であるポリエステルポリオールの製造方法に

ついて、以下詳述する。

ポリエステルポリオール製造方法としては、一般的なエステル化反応に従えば良く、触媒の存在下に、多価カルボン酸と多価アルコールを攪拌下に加熱する方法等が挙げられる。

- 5 前記触媒としては、エステル化反応で通常使用される触媒が使用でき、塩基触媒、酸触媒及び金属アルコキシド等が挙げられる。塩基触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の金属水酸化物、並びにトリエチルアミン、N，N-ジメチルベンジルアミン及びトリフェニルアミン等のアミン類等が挙げられる。酸触媒としては、硫酸及びパラトルエンスルホン酸等が挙げられる。
- 10 金属アルコキシドとしては、チタン、錫又はジルコニウムのアルコキシドが好ましい。これら金属アルコキシドの具体例としては、テトラブチルチタネート等のテトラアルキルチタネート；ジブチルスズオキシド及びモノブチルスズオキシド等の錫のアルコキシド；並びにジルコニウムテトラブトキシド及びジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウムのアルコキシド等が挙げられ
- 15 る。

得られた粘着剤を、食品関係の包装材料の粘着用途に用いる場合は、これらの触媒の使用量は極力少ないことが好ましい。

- さらに上記触媒の中でも、チタン化合物は、重金属の示す毒性がほとんどなく、実用性のある高分子量ポリエステルを製造できるため、食品関係の包装材料の粘
- 20 着用途に好適に使用できる。

エステル化反応における反応温度及び時間としては、目的に応じて適宜設定すれば良い。反応温度としては、80～220℃が好ましい。

- 脂肪族ポリエステルポリオールとしては、市販されているものを使用することができ、例えば、(株)クラレ製の“クラポールP-5010”、協和発酵工業
- 25 (株)製の“キョウワポール5000PA”や“キョウワポール3000PA”、デグサ ジャパン(株)製の“Dynacol17250”等が挙げられる。

a1-2) ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等のポ

リアルキレングリコール；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトール等のアルキレングリコールの、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物及びテトラヒドロフラン変性物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体；ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール及び水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール；並びにポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）等が挙げられる。

a 1 - 3) ポリマーポリオール

ラジカル重合性単量体から製造されたポリマーポリオールとしては、エチレン性不飽和基及び水酸基を有する単量体を必須成分とする重合体が挙げられる。より具体的には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとこれ以外の(メタ)アクリレート等のラジカル重合性単量体を重合したもの等が挙げられる。

ポリマーポリオールの製造方法としては、ラジカル重合性単量体を溶液重合や高温連続重合法により製造する方法等が挙げられる。

a 2) ポリイソシアネート

ポリイソシアネートは、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものであれば種々のものが使用可能である。具体的には、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-オクチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサレンジイソ

シアネート、メチル 2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート及びカルボジイミド変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

これらの中でも、脂環族又は脂肪族のイソシアネートが、粘着剤の活性エネルギー線による硬化性及び硬化物の耐候性に優れる点で好ましい。脂環族又は脂肪族のイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが好ましい。

10 ポリイソシアネートは、必要に応じて 2 種以上を併用することができる。

本発明において、ウレタンプレポリマーを製造する際のポリオールに対するポリイソシアネートの量は、基-NCO/基-OHの当量比が 1.8~3 となるような範囲が好ましく、より好ましくは 2~2.5 である。

a 3) ウレタンプレポリマーの製造方法

15 ウレタンプレポリマーの製造は常法に従えば良い。例えば、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒の存在下に加熱する方法等が挙げられる。

触媒としては、一般的なウレタン化反応で使用される触媒が使用でき、例えば金属化合物及びアミン等が挙げられる。金属化合物としては、ラウリン酸ジブチルスズ及びジオクチル酸スズ等のスズ系触媒；ジオクチル酸鉛等の鉛系触媒；K-20 KAT XC-4025、K-KAT XC-6212（KING INDUSTRIES, INC 製）等のジルコニウム系触媒；K-KAT XC-5217（KING INDUSTRIES, INC 製）等のアルミニウム系触媒；並びにテトラ 2-エチルヘキシルチタネート等のチタネート系触媒が挙げられる。アミンとしては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン及びトリエチレンジアミン等が挙げられる。

又、ウレタンプレポリマー製造の際には、反応中のゲル化を防止する目的で、必要に応じてヒドロキノン及びトリエチルアミン等の一般的なラジカル重合禁止剤を用いることもできる。

さらに、ウレタンプレポリマー製造の際には、リン化合物を配合することがで

- きる。リン化合物を配合することにより、エステル化並びに開環重付加の際に使用した触媒の作用を停止させることができる。触媒の活性を失活させないと、得られたウレタンプレポリマーを水分の存在下で保管したり次の反応において水分の存在下に加熱した際、又は得られるマレイミド化合物及び粘着剤の硬化物を、
- 5 水分の存在下で保管した際に、エステル交換反応が起って、粘着剤の物性を著しく低下させてしまうことがある。

リン化合物としては、次の（イ）～（ホ）で挙げる、無機又は有機リン化合物等が挙げられる。

（イ）リン酸及びそのアルキルエステル類

- 10 リン酸アルキルエステルとしては、トリアルキルエステルであるトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリノニルホスフェート及びトリフェニルホスヘート等が挙げられる。

（ロ）ホスホン酸有機エステル類

ジブチルブチルホスホネート等が挙げられる。

15 （ハ）亜リン酸

単独で使用するか、又は他のリン化合物と併用し、最も強力な色相安定効果、及び酸化分解防止効果を有する。

（ニ）亜リン酸の有機エステル類

- 20 ジブチル水素ホスファイト及びトリフェニルホスファイト等が挙げられる。但し、トリフェニルホスファイトは、マレイミド化合物中のポリエステル骨格の特性を低下させる場合もあり、その添加量に注意する必要がある。

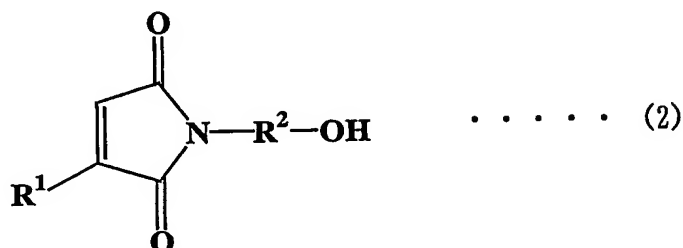
（ホ）その他の無機リン化合物

ポリリン酸等が挙げられる。

- 25 リン化合物の使用量は、リン化合物の分子量（リン原子の含有率）に応じて適宜設定すれば良く、一般的にはポリエステルポリオール 100 質量部に対して、0.001～3 質量部が好ましく、より好ましくは 0.01～1 質量部である。リン化合物の使用量が 0.001 質量部未満では、添加の効果が認められず、3 質量部より多い場合は効果が増すことがない。

B) マレイミド活性水素化合物

マレイミド活性水素化合物としては、マレイミド基を有するアルコール（以下マレイミドアルコールという）が好ましい。マレイミドアルコールとしては、下記式(2)のマレイミドアルキルアルコール等が挙げられる。



式(2)において、R¹は前記と同様の基であり、R²はアルキレン基を表し、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基が好ましい。

①の化合物としては、ポリエステルポリオールを原料とするウレタンプレポリマーを使用して製造された、ポリエステル骨格を有するマレイミド化合物が、活性エネルギー線による硬化性に優れ、かつ硬化塗膜の耐水性に優れる点で好ましい。

10 C) マレイミド化合物の製造方法

マレイミド化合物の製造方法としては、ウレタンプレポリマーとマレイミド活性水素化合物を、一般的なウレタン化反応に従い製造すれば良い。具体的なウレタン化反応としては、前記と同様の方法が挙げられる。

マレイミド化合物の製造においては、得られるマレイミド化合物の変色を防止するため、酸化防止剤の存在下に反応させることが好ましい。

酸化防止剤としては、一般に使用されるフェノール系、亜リン酸トリエステル系及びアミン系酸化防止剤等が挙げられ、例えば特公昭36-13738号公報、特公昭36-20041号公報、特公昭36-20042号公報及び特公昭36-20043号公報に記載されている様な化合物を挙げる事ができる。

フェノール系酸化防止剤としては、種々のものが使用でき、ブチルヒドロキシトルエン、ペンタエリスリチル・テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート等が特に好ましい。

フェノール系酸化防止剤には、その効果を高めるため、酸価亜鉛を併用することとも出来る。

酸化防止剤の配合割合としては、ウレタンプレポリマー 100 質量部当り 0.01 ~ 2 質量部が好ましい。この割合が 0.01 質量部より少ないと酸化防止剤の配合による十分な効果が発揮されない場合があり、又 2 質量部より多く配合しても、それ以上の効果が期待されず、コスト的に不利となる。

- 5 又、マレイミド化合物製造時には、前記したリン化合物を配合しても良い。

1-2. 化合物②

化合物②は、末端に 2 個以上のカルボキシル基を有するプレポリマー（以下単にカルボン酸プレポリマーという）とマレイミド活性水素化合物のエステル化反応物である。

- 10 カルボン酸プレポリマーとしては、前記した多価カルボン酸と多価アルコールと同様のものを使用して製造されたもの等が挙げられ、ポリエステル骨格を有するものが好ましい。マレイミド活性水素化合物としては、前記と同様のものが挙げられる。

- 15 カルボン酸プレポリマー及びマレイミド活性水素化合物とエステル化反応方法は、前記と同様の方法に従えば良い。

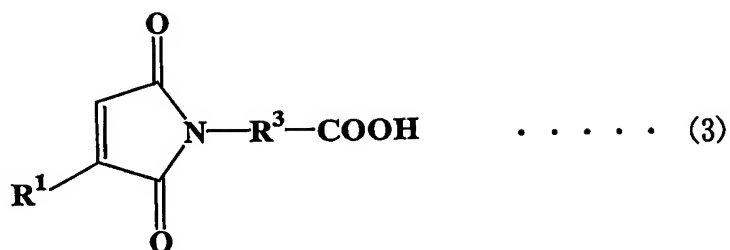
化合物②は、マレイミド化合物として、より低粘度のものが要求される場合に、好ましく使用できる。

1-3. 化合物③

- 20 化合物③は、末端に 2 個以上の水酸基を有するプレポリマー（以下単にポリオールプレポリマーという）とマレイミド基を有するカルボン酸（以下マレイミドカルボン酸という）とからエステル化反応物である。

ポリオールプレポリマーとしては、前記ポリエステルポリオールと同様のものが挙げられ、ポリエステル骨格を有するものが好ましい。

- 25 マレイミドカルボン酸としては、種々の化合物が使用でき、下記式(3)で表される化合物が好ましい。



式(3)において、 R^1 は前記と同様の基であり、 R^3 はアルキレン基を表し、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基が好ましい。

ポリオールプレポリマーとマレイミドカルボン酸とエステル化反応方法は、前記と同様の方法に従えば良い。

- 5 化合物③は、マレイミド化合物として、より低粘度のものが要求される場合に、好ましく使用できる。

1-4. その他

- 前記した化合物①～③としては、化合物①が、化合物②及び③よりも反応速度が早く、収率が高く、簡便に製造できる点で好ましい。又、低粘度のマレイミド化合物が要求される用途の場合には、化合物②及び③が好ましい。
- 10 化合物が要求される用途の場合には、化合物②及び③が好ましい。

マレイミド化合物は、共重合組成を目的に応じて変化させることにより、粘度及び流動性、並びに硬化塗膜の粘着力、保持力及びタックを調整することができる。

- 本発明で使用するマレイミド化合物は、前記マレイミド基を有するものであれば種々の化合物が使用可能であるが、粘着力に優れるという理由で、ポリエステル骨格を有する化合物が好ましい。
- 15 種々の化合物が使用可能であるが、粘着力に優れるという理由で、ポリエステル骨格を有する化合物が好ましい。

マレイミド化合物としては、前記で挙げた化合物以外のものも使用することができる。例えば、さらに活性エネルギー線の照射による硬化性を改善する目的で、その骨格中にさらにエチレン性不飽和基を有する化合物等が挙げられる。

20 2. 活性エネルギー線硬化型粘着剤

本発明の粘着剤は、前記マレイミド化合物を必須とするものである。

本発明の粘着剤には、マレイミド化合物に加え、必要に応じて種々の成分を配合することができる。以下それぞれの成分について説明する。

2-1. 光重合開始剤等

本発明の粘着剤は、前記した通り、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線又は可視光により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤等の配合で、優れた硬化性を有するものであるが、必要に応じて光重合開始剤等を配合することができる。

- 5 光重合開始剤を配合する場合において、光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及、キサントン類、アシルホスフィンオキシド類、 α -ジケトン類等が挙げられる。

- 10 又、活性エネルギー線による感度を向上させるため、光増感剤を併用することもできる。

光増感剤としては、安息香酸系及びアミン系光増感剤等が挙げられる。これらは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの配合割合としては、マレイミド化合物100質量部に対して0.01～10質量部が好ましい。

- 15 光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類及びチオキサントン類のものが、組成物の硬化速度を向上させる効果が高く、好ましい。

2-2. 反応性不飽和基を有する化合物

本発明の粘着剤には、硬化塗膜の粘着性能を高めるため、又は粘着剤の感度を調整するため、(メタ)アクリル系モノマー及び(メタ)アクリル系オリゴマー等の反応性不飽和基を有する化合物を配合しても良い。

- 20 (メタ)アクリル系モノマーとしては、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート〔以下アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表す〕、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、フェノールアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、グリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、ポリオールポリ(メタ)アクリレート及びポリオールアルキレンオキシド
- 25 付加物のポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(メタ)アクリル系オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー及びエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー等を挙げることができる。

反応性不飽和基を有する化合物の配合割合としては、マレイミド化合物100

質量部に対して50質量部以下が好ましく、より好ましくは20質量部以下である。

2-3. 重合体

5 本発明の粘着剤には、硬化前の粘度調整や硬化後の粘着性能を調整するために重合体を添加しても良い。当該重合体としては、特に限定しないが（メタ）アクリレート系重合体、ポリスチレン、ポリオレフィン等が挙げられる。これらの中でも、後記式(4)で表されるマレイミド基を有する（メタ）アクリレート系重合体が、粘着剤に耐水性や、耐熱性を高める目的で、硬化において本発明のマレイミド化合物と架橋するため好ましい。

10 2-4. その他マレイミド化合物

本発明の粘着剤には、活性エネルギー照射による硬化性や、硬化塗膜の性能を阻害しない範囲で、マレイミド基を1個有する化合物を併用することができる。

当該化合物としては、上記と同様の骨格にマレイミド基を1個有する化合物及びマレイミド基とエチレン性不飽和基を有する化合物等を挙げることができる。

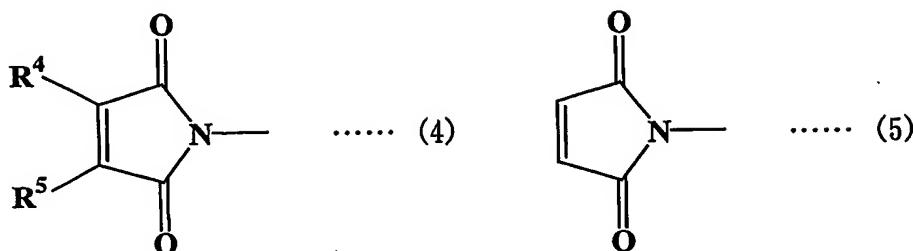
15 本発明のマレイミド化合物が、前記したラジカル重合性単量体から製造されたポリマーポリオールを原料とした場合、当該ポリマーポリオールは、1分子中に2個以上の水酸基を有するものと1分子中に1個の水酸基を1分子中に有するものとの混合物を使用することがある。この場合、得られる化合物は、マレイミド基を2個以上有する化合物とマレイミド基を1個有する化合物の混合物となるが、
20 これをそのまま使用することができる。

マレイミド基を1個有する化合物の配合割合としては、マレイミド化合物100質量部に対して80質量部以下が好ましく、より好ましくは50質量部以下である。

又、活性エネルギー照射による硬化性や、硬化塗膜の性能を阻害しない範囲で、
25 前記マレイミド基以外のマレイミド基を有する化合物を併用することもできる。

当該マレイミド基を有する化合物としては、下記に示す式(4)や式(5)等で表されるマレイミド基を有し、上記と同様の骨格を有する化合物、及び式(4)や式(5)等で表されるマレイミド基とエチレン性不飽和基を有する化合物等を挙げることができる。これらマレイミド化合物の配合割合としては、マレイミド化合物10

0 質量部に対して 1 5 0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 5 0 質量部以下である。



但し、式(4)において、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立した炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。炭素 5 環を形成する基としては、基 $-CH_2CH_2CH_2-$ 又は基 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。

前記マレイミド基以外のマレイミド基を有する化合物としては、上記式(5)で示されるマレイミド基を 2 個以上有する化合物が、粘着剤の硬化性を改善することができるため好ましい。この場合の骨格としては、上記と同様の骨格を有する化合物が好ましい。当該マレイミド化合物の配合割合としては、マレイミド化合物 1 0 0 質量部に対して 1 5 0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 5 0 質量部以下である。

2-5. 粘着性付与剤

本発明の粘着剤には、硬化塗膜のガラス転移温度（以下 T_g と略す）を低下させたり、粘着性能を高めるために、粘着性付与剤を配合しても良い。

粘着性付与剤としては、種々のものが使用でき、例えば、ロジン系樹脂やテルペン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。これらの中でも、2 重結合を有しないか、又は 2 重結合の比率の少ないものが、粘着剤の活性エネルギー線による硬化阻害が少ないため好ましい。

粘着性付与剤の配合割合としては、マレイミド化合物 1 0 0 質量部に対して、2 0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 1 0 質量部以下である。粘着性付与剤の配合量が 2 0 部を超えると、粘着剤の粘度が高くなり過ぎて塗工性が低下したり、耐熱性が低下することがある。

2-6. 架橋剤

本発明の粘着剤には、耐熱性や耐水性を高めるために、高分子の分子間を架橋させる目的で、常温ですみやかに反応する架橋剤を添加して用いても良い。架橋剤としては、多価イソシアネート化合物、ポリオキサゾリン化合物、エポキシ樹脂、アジリジン化合物、ポリカルボジマレイミド化合物及びカップリング剤等が

5 挙げられる。

2-7. 酸マスク剤

マレイミド化合物として、ポリエステルを原料に使用した場合には、粘着剤に酸マスク剤を配合することが好ましい。

粘着剤中に数多く存在しているエステル結合は、高温や多湿等の過酷な条件下での長期にわたり使用される場合は、エステル結合が湿気による加水分解して分子量が低下するばかりか、加水分解で生じた酸性のカルボキシル基が更にエステル結合の加水分解を促進するため、粘着強度が低下したり、更に、粘着強度が低下することにより、粘着剤製品を剥がした際に、粘着剤層が凝集破壊となり剥がした後の物品に糊残りが生ずる問題のあることが知られている。

10

この場合、酸マスク剤を配合すれば、加水分解で生じたカルボキシル基をトラップし、更なる加水分解の進行を防止することができる。

15

酸マスク剤としては、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物及びエポキシ化合物等が挙げられる。

酸マスク剤の配合割合としては、マレイミド化合物 100 質量部当り 0.1 ~ 2 質量部が好ましい。この割合が 0.1 質量部より少ないと、酸マスク剤の配合による十分な効果が発揮されない場合があり、又 2 質量部より多く配合しても、それ以上の効果が期待されず、コスト的に不利となるうえ、それらが可塑効果を示して、硬化物の粘着性能を低下させることがある。

20

2-8. 紫外線吸収剤及び光安定剤

本発明の粘着剤には、耐光性向上のため、紫外線吸収剤及び光安定剤を配合しても良い。

25

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等が挙げられ、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等を挙げる

ことができる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤及びベンゾエート系光安定剤等が挙げられる。ヒンダードアミン系光安定剤としては、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）セバケート及び２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）等が挙げられる。ベンゾエート系光安定剤としては、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

2-9. その他

- 10 本発明の粘着剤には、着色や接着性能を高めるために充てん剤を添加しても良い。充填剤の具体的としては、各種シリカ類、染料、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄及びガラス繊維等が挙げられる。

又、用途に応じて、ハイドロキノン及びハイドロキノンモノメチルエーテル等のラジカル重合禁止剤を配合しても良い。

- 15 これら以外にも、消泡剤、染料及び顔料、増粘剤、潤滑剤、成膜助剤、充填剤、可塑剤、帯電防止剤、繊維助剤、洗浄剤、帯電防止剤、均染剤、分散安定剤、親水性樹脂、ラテックス、湿潤剤及びレベリング改良剤等の接着剤や粘着剤で使われる一般的な添加剤を、通常使用される割合で併用することができる。

又、粘度を調整するため、必要に応じて有機溶剤を配合することもできる。

- 20 さらに、前記したリン化合物及び酸化防止剤を配合することもできる。

3. 粘着シートの製造方法

本発明の粘着剤は、種々の用途に使用可能であり、通常は粘着シートの形態で使用する。

- 25 粘着シートは常法に従い製造すれば良い。好ましい方法としては、例えば、基材に本発明の粘着剤を塗工し、当該塗膜上に活性エネルギー線を照射して硬化させる等の方法が挙げられる。

基材としては、金属、プラスチック、ガラス、セラミックス、木材、紙、印刷紙及び繊維等が挙げられる。金属としては、アルミニウム、鉄及び銅等が挙げられ、プラスチックとしては、塩化ビニル重合体、アクリレート系重合体、ポリカ

ーボネート、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレン及びポリプロピレン等が挙げられる。

粘着剤の塗工方法としては、ロールコーティング、グラビア印刷、スクリーン印刷、ダイコーティング及びナイフコーティング等が挙げられる。

5 基材に対する粘着剤の塗工量は、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい塗工量は $5 \sim 200 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である。 5 g/m^2 に満たないと粘着力が不足する場合があります、 200 g 以上では、活性エネルギー線が深部まで到達し難いことにより目的とする性能が得られないことがある。

10 塗工処理の終了後に、活性エネルギー線を照射して、マレイミド化合物のマレイミド基同士を架橋させて分子量を増大させ、得られる硬化塗膜の凝集力及び粘着力を向上させる。

この場合の活性エネルギー線の照射方法は、従来活性エネルギー線硬化型粘着剤で行われている方法に従えば良い。活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用することが好ましい。紫外線を使用する場合の光源としては、超高圧、高圧、中圧又は低圧水銀灯、メタルハライド灯、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられ、数秒乃至数分間照射すれば良い。

又、本発明の粘着剤の硬化塗膜の T_g としては、 -10°C 以下が好ましく、より好ましくは -30°C 以下である。尚、本発明において T_g とは、動的粘弾性測定装置を使用し、温度依存性を測定して得られた $\tan \delta$ ののピーク温度を意味する。

4. 用途

本発明の粘着剤は種々の用途に使用可能である。

25 例えば、粘着テープ、粘着ラベル及び粘着シート等の粘着製品であり、これら粘着製品としては、親展葉書用粘着シート、壁紙用粘着シート、両面テープ、シール、ステッカー及びマスキングフィルム等が挙げられる。

特に、本発明の粘着形の硬化塗膜は耐水性に優れるため、特に耐水性の要求される用途、具体的には缶入り飲料容器のシール、並びに屋外で使用される看板用

や自動車用ステッカー等の粘着剤の製造に有用である。又、本発明の粘着剤は、安全性が高く、皮膚に直接貼り付けられるテープ等で使用される粘着剤として好ましく使用できる。具体的には、救急絆、磁気絆、ガーゼやカテーテルを体に固定する場合に使用されるサージカルテープ、傷をぴったりと覆うことで外部からの感染を防ぎつつ痛みを和らげ、傷を湿潤環境に保つ治癒に使用される促進創傷被覆材(ドレッシング材)、運動時の傷害予防、応急処置及び再発防止(リハビリテーション)等で関節や筋肉の傷害部分の保護と強化するスポーツテピング用テープ、並びに薬を皮膚から吸収させ、体内に導く経皮吸収治療システムで使用されるテープ製剤等が挙げられる。

- 10 本発明の効果を要約すれば、次の通りである。即ち、本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤によれば、常温で液状であるため取り扱いが容易で塗工性に優れる。又、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下で実用的な架橋性又は硬化性を有するため、臭気や毒性が少なく安全なものとなる。さらに得られる硬化塗膜は、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性に優れる性質を有する。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

尚、以下において、「部」とは、質量部を意味する。

○実施例 1

- 20 攪拌機、温度計及び冷却器を備えたフラスコに、室温でポリエステルポリオールのキョーワポール 5000PA〔2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオールとアジピン酸の反応物であるポリエステルジオール、協和発酵工業（株）製〕を 250 g 仕込み、攪拌しながら温度を 120℃まで上げ、減圧下で 1 時間脱水した。
- 25 脱水後、80℃まで冷却し、これにイソフォロンジイソシアネート（以下 IPDI という）22.8 g を仕込んで 1 時間混合した後に、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫（以下 DBTL という）0.050 g を仕込み 2 時間反応させた。さらに 2-ヒドロキシエチルシトラコイミド〔前記式(2)において、R¹がメチル基で R²がエチレン基の化合物。以下 CM-ETA という。〕15.9 g を仕込み 2

時間反応させマレイミド化合物を得た。

この化合物の25℃における粘度は60万mpa・Sであり、数平均分子量は約6000であった。この化合物をM1という。

○実施例2

- 5 実施例1において、キョーワポール5000PAの250g、IPDIに代え
1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート〔日本ポリウレタン(株)製、以下H
DIという〕16.8g、DBTLの0.025g及びCM-ETAの15.8
gに変更し、酸化防止剤のブチルヒドロキシトルエン0.1gを添加した後、C
M-ETA添加したこと以外は実施例1と同様の方法により、マレイミド化合物
10 を製造した。

この化合物の25℃における粘度は100万mpa・Sであり、数平均分子量は約6000であった。この化合物をM2という。

○実施例3

- 15 実施例1において、キョーワポール5000PAに代えキョーワポール200
0PA〔2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸の反応物で
あるポリエステルジオール、協和発酵工業(株)製の200g、IPDIの4
0.7g、DBTLの0.038g、CM-ETAの31.8gに変更した以外
は実施例1と同様の方法により、マレイミド化合物を製造した。

- 20 この化合物の25℃における粘度は90万mpa・Sであり、数平均分子量は
約3000であった。この化合物をM3という。

○実施例4

- 25 実施例1において、キョーワポール5000PAに代えキョーワポール200
0BA〔ブチルエチルプロパンジオールとアジピン酸の反応物であるポリエステ
ルジオール、協和発酵工業(株)製の200g、IPDIの40.7g、DB
TLの0.038g及びCM-ETAの31.8gを使用した以外は実施例1と
同様の方法により、マレイミド化合物を製造した。

この化合物の25℃における粘度は750万mpa・Sであり、数平均分子量は約3000であった。この化合物をM4という。

○実施例5

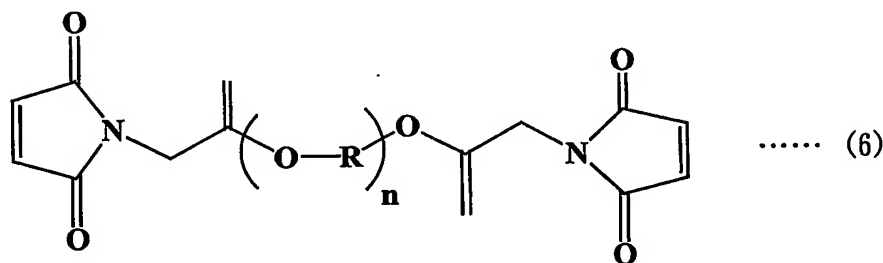
実施例 1 で製造した M 1 と、後述する比較例 3 で製造した M' 3 を 2 : 1 の質量比で配合した。この組成物の 25℃における粘度は 78 万 mpa・S であった。

○実施例 6

5 実施例 1 で製造した M 1 の 100 質量部に対して、酸マスク剤のカルボジイミド化合物である日清紡（株）製の Elastostab H01 を 0.2 質量部の割合で、リン化合物としてトリフェニルホスヘート（以下 TPP という）を 0.01 質量部の割合で配合した。この組成物の 25℃における粘度は 60 万 mpa・S であった。

○実施例 7

10 実施例 1 で製造した M 1 の 100 質量部に対して、下記式(6)で表されるポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル化合物〔大日本インキ製造工業（株）製の LUMICURE MIA-200、以下 LUM という。式(6)において R は、アルキレン基を表し、n は、数平均分子量がおよそ 1000 となる値を表す。〕を 3 質量部の割合で配合した。この組成物の 25℃における粘度は 55 万 mpa・S であった。



○実施例 8

ディーンスタークトラップを取り付けた実施例 1 で使用したものと同様のフラスコへ、室温で両末端カルボン酸のポリエステル〔2,4-ジエチルー1,5-ペンタンジオールとアジピン酸の反応物、数平均分子量 3030、酸価 37 KOHmg/g〕を 240 g 仕込み、攪拌しながら温度を 120℃まで上げ、減圧下で 1 時間脱水した。

減圧下状態のまま温度を 160℃まで上げた後、CM-E TA を 27.3 g 及びチタネート系重合触媒であるテトラブトキシチタン 0.28 mg を仕込み 20 時間反応させマレイミド化合物を得た。

この化合物の25℃における粘度は1万5千mpa・Sであり、数平均分子量は約3350であった。この化合物をM5という。

○実施例9

実施例1において、キョーワポール5000PAに代えクラポールP-405
5 0〔3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとセバシン酸の反応物であるポリエ
ステルジオール、(株)クラレ製〕の200g、IPDIの23g、DBTLの
0.025g及びCM-ETAの16.5gを使用し、酸化防止剤としてペンタ
エリスリチル・テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフ
10 ニル)プロピオネート〕〔IRGANOX1010、チバ・スペシャリティ・ケ
ミカルズ(株)製〕0.04gとリン化合物としてTPP0.1gを添加した以
外は実施例1と同様の方法により、マレイミド化合物を製造した。

この化合物の25℃における粘度は65万mpa・Sであり、数平均分子量は
約5000であった。この化合物をM6という。

○実施例10

15 実施例1において、2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール0.6モル、
エチレングリコール0.1モル、1, 6-ヘキサジオール0.3モルとセバシ
ン酸1モルの比率で反応させた数平均分子量約5000のポリエステルジオール
化合物A1を200g、IPDIの18.3g、DBTLの0.025g及びC
M-ETAの13gを使用し、酸化防止剤としてBHT0.04gとリン化合物
20 としてTPP0.1gを添加した以外は実施例1と同様の方法により、マレイミ
ド化合物を製造した。

この化合物の25℃における粘度は55万mpa・Sであり、数平均分子量は
約6000であった。この化合物をM7という。

○実施例11

25 実施例8と同様のフラスコに、クラポールP-4050の200gを仕込み、
さらにカルボキシメチルシトラコイミド〔前記式(3)において、R¹がメチル基で
R³がメチレン基の化合物。〕を18.6g、トルエンを300g及びパラトル
エンスルホン酸を3.0g仕込み、6時間、120℃に加熱してトルエンを還流
させ、1.8gの水を留去した。

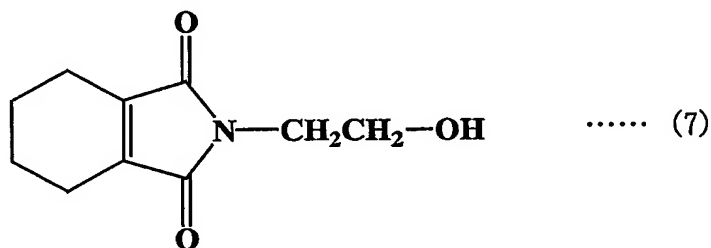
反応液を冷却した後、反応液を分液ロートに移し、水 200 g を入れ十分に振り混ぜ、静置分離した後に下層の水相を廃棄することを繰り返し、有機層を 3 回洗浄した。得られた有機層を減圧下に加熱して、トルエンを留去し、マレイミド化合物を得た。

- 5 この化合物の 25℃における粘度は 3 万 5 千 mpa・S であり、数平均分子量は約 4820 であった。この化合物を M8 という。

○比較例 1

- 実施例 2 において、CM-E TA に代え、2-ヒドロキシエチルテトラヒドロフタルイミド〔下記式(7)で表される化合物。以下 HT-E TA という。〕の 20.5 g を使用した以外は、実施例 2 と同様の方法で反応を行い、本発明のマレイミド化合物とは異なる化合物を得た。

この化合物の 25℃における粘度は 90 万 mpa・S であり、数平均分子量は約 6000 であった。この化合物を M' 1 という。



○比較例 2

- 15 実施例 1 と同様のフラスコに、ポリエステルの HS 2H-200S〔セバチン酸と 1, 6-ヘキサンジオール反応物であるポリエステル、豊国製油（株）製〕の 150 g を仕込み、実施例 1 と同様の方法で 30 分間脱水した。

- 脱水後、80℃まで冷却し、イソシアネートとして HDI の 25.1 g を加えて 30 分混合した後に、DBTL の 0.01 g を仕込み 2 時間反応させた。さらに CM-E TA の 24.3 g を仕込み 2 時間反応させてマレイミド化合物を得た。

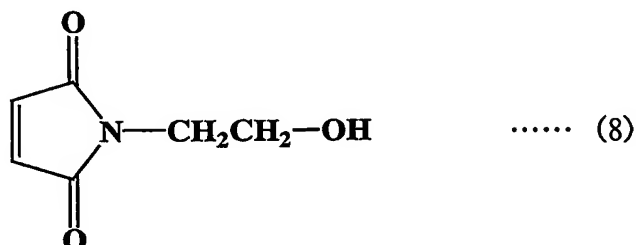
この化合物は、25℃において固体であった。この化合物を M' 2 という。

○比較例 3

実施例 1 において、CM-E TA に代え、2-ヒドロキシエチルマレイミド〔下記式(8)で表される化合物。以下 MT-E TA という。〕の 24.3 g を使用した

以外は、実施例 1 と同様の方法で反応を行い、本発明のマレイミド化合物とは異なる化合物を得た。

この化合物の 25℃における粘度は 80 万 mPa・S であり、数平均分子量は約 6000 であった。この化合物を M' 3 という。



5 ○評価

上記の実施例及び比較例で得た化合物又は組成物を粘着剤として使用した。

基材シートである 50 μm 厚みのポリエステルフィルムの表面に、厚さが 25 μm になるように粘着剤を塗布し、塗布面側から 120 W/cm 集光型高圧水銀灯（1 灯、高さ 10 cm）下を 6.6 m/min のコンベアスピードで 4 パス通過して紫外線を照射した。これを長さ方向 200 mm、幅方向 25 mm に切断し試験体とした。

得られた試験体を使用し、以下の試験を行った。それらの結果を表 1 に示す。

①粘着力

試験体の 180 度剥離強度について、23℃、65%RH の条件において、JIS Z-0237 に準じて SUS 板に長さ 100 mm 分を貼付けて 2 日間放置後の強度を測定した。

②SAFT (Shear Adhesion Failure Temperature)

①と同様にして長さ 25 mm 試験体を SUS 板に貼付け、1 日放置後に、試験片の端に 500 g 荷重のおもりをかけて、0.4℃/分の昇温速度にて 40℃～200℃まで温度を変えて落下時間から落下温度を算出した。又、200℃で保持した場合はずれた距離を測定した。

③タック

JIS Z-0237 の球転法に準じて、23℃、65%RH 雰囲気下で測定

した。

④耐水性

前記①同様の条件下で貼付け 1 日間放置後の試験体を、更に 80℃の蒸留水に 1 日間浸した後に取り出して再び 23℃、65%RHに戻した後に、①と同様の方法で粘着力を測定した。得られた粘着力と①の粘着力に対する低下の割合を比較し、以下の 3 段階で評価した。

○：粘着力の低下率が 20%未満

△：粘着力の低下率が 20%以上、50%未満

×：粘着力の低下率が 50%以上

10 ⑤シートの黄変性

目視にて試験体の黄変の度合いを観察し、以下の 3 段階で評価した。

○：黄変しない

△：僅かに黄変

×：茶褐色に黄変

表 1

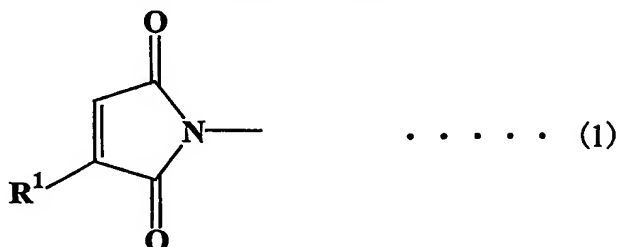
	粘着剤			評価結果				
	マレイミト'化合物〔性状〕 (部)	その他マレイミト'化合物〔性状〕 (部)	粘着剤性状	粘着力 (g/inch)	S A F T	タック	耐水性	黄変性
実施例 1	M 1〔液体〕	—	液体	1,400	保持ス レナシ	8	○	○
同 2	M 2〔液体〕	—	液体	1,350	保持ス レナシ	8	○	○
同 3	M 3〔液体〕	—	液体	1,450	保持ス レナシ	7	○	○
同 4	M 4〔液体〕	—	液体	1,000	保持ス レナシ	8	○	○
同 5	M 1〔液体〕 (2)	M' 3〔液体〕 (1)	液体	900	保持ス レナシ	7	△	○
同 6	M 1〔液体〕	—	液体	1,500	保持ス レナシ	9	○	○
同 7	M 1〔液体〕 (100)	LUM (3)	液体	1,100	保持ス レナシ	7	△	○
同 8	M 5〔液体〕	—	液体	900	保持ス レナシ	7	○	○
同 9	M 6〔液体〕	—	液体	1,300	保持ス レナシ	8	○	○
同 10	M 7〔液体〕	—	液体	1,500	保持ス レナシ	8	△	○
同 11	M 8〔液体〕	—	液体	500	保持ス レナシ	8	○	○
比較例 1	—	M' 1〔液体〕	液体	2,000	70℃	9	○	○
同 2	—	M' 2〔固体〕	固体	0	—	2以下	—	○
同 3	—	M' 3〔液体〕	液体	700	保持ス レナシ	6	×	○

産業上の利用可能性

本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤は、取り扱いが容易であるうえ、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下又は少量の添加で、架橋又は硬化させることができ、さらに得られる硬化塗膜は、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性にも優れる性質を有し、粘着剤及び粘着シートを使用する用途に、極めて好適なものである。

請 求 の 範 囲

1. 下記式(1)で示されるマレイミド基を2個以上有する常温で液状の化合物を含有してなる活性エネルギー線硬化型粘着剤。



〔但し、式(1)において、R¹はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はハロゲン原子を表す。〕

2. 前記化合物が、ポリエステル骨格を有する化合物である請求の範囲第1項記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤。

3. 前記化合物が、下記①～③で示される化合物のいずれか1種以上である請求の範囲第2項記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤。

10 ①末端に2個以上のイソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーと、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物の付加反応物。

②末端に2個以上のカルボキシル基を有するポリエステル系プレポリマーと、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物のエステル化反応物。

15 ③末端に2個以上の水酸基を有するポリエステル系プレポリマーとマレイミド基を有するカルボン酸のエステル化反応物。

4. 前記化合物が、数平均分子量2,000～2万を有するものである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤。

5. 基材に、請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の粘着剤を塗布した後、当該塗膜に活性エネルギー線を照射して架橋又は硬化させ粘着層を形成させてな

20 る粘着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J4/00, C09J157/00, C09J7/02, C08F290/06, C08F299/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J4/00, C09J157/00, C09J7/02, C08F290/06, C08F299/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 878482 A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 18 November, 1998 (18.11.98), Claims & US 6410611 A & JP 11-124403 A & JP 11-124404 A	1-5
A	JP 2001-219508 A (Toagosei Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2001-220567 A (Toagosei Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 27 March, 2003 (27.03.03)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 9 J 4 / 0 0, C 0 9 J 1 5 7 / 0 0, C 0 9 J 7 / 0 2, C 0 8 F 2 9 0 / 0 6,
C 0 8 F 2 9 9 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 9 J 4 / 0 0, C 0 9 J 1 5 7 / 0 0, C 0 9 J 7 / 0 2, C 0 8 F 2 9 0 / 0 6,
C 0 8 F 2 9 9 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I / L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 8 7 8 4 8 2 A 1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 1998. 11. 18, Claims & US 6 4 1 0 6 1 1 A & JP 11-124403 A & JP 11-124404 A	1-5
A	JP 2001-219508 A (東亜合成株式会社) 200 1. 08. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 03. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 1 - 2 2 0 5 6 7 A (東亜合成株式会社) 2 0 0 1 . 0 8 . 1 4 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 5
A	J P 4 - 4 2 8 1 A (宇部興産株式会社) 1 9 9 2 . 0 1 . 0 8 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 5
A	J P 5 - 1 1 7 6 1 7 A (宇部興産株式会社) 1 9 9 3 . 0 5 . 1 4 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 5